

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-319377  
 (43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.Cl.

G02F 1/1333  
 C09K 19/02  
 C09K 19/54  
 G02F 1/13

(21)Application number : 09-128760

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 19.05.1997

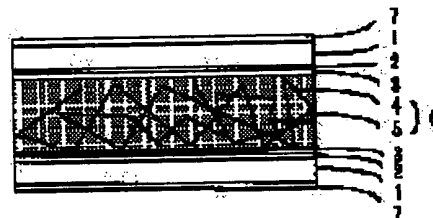
(72)Inventor : NAKADA DAISAKU  
 GOTO TOMOHISA  
 SAITO GORO  
 SATO MASAHARU  
 ONISHI YASU HARU

## (54) LIQUID CRYSTAL OPTICAL DEVICE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a liq. crystal optical device not deteriorating the grade of a displayed image even when it is kept under applied voltage or no voltage for a long time by dispersing a polymer resin in a non-threshold smectic liq. crystalline material.

**SOLUTION:** A light controlling layer 6 consisting of 100 pts.wt. smectic liq. crystalline material 4 forming a liq. crystal layer whose optical axis varies continuously to applied voltage and 0.01-10 pts.wt. polymer resin 5 is held between two substrates 1 with electrodes 2 to obtain the objective liq. crystal optical device. At least one of the substrates is transparent. Since spontaneous polarization can be suppressed in the liq. crystalline material 4, the device can be driven without requiring large electric charges or putting load on an active element such as TFT. The electro-optical characteristics of the device are hardly deteriorated even when the device is kept under applied voltage for a long time or it is allowed to stand under no voltage for a long time. The device can maintain satisfactory grade of a displayed image for a long time in the case of incorporation into a display device.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.08.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3036463

[Date of registration] 25.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-14691

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 09.09.1999

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-319377

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 2 F 1/1333  
C 0 9 K 19/02  
19/54  
G 0 2 F 1/13 5 0 0

F I  
G 0 2 F 1/1333  
C 0 9 K 19/02  
19/54 Z  
G 0 2 F 1/13 5 0 0

審査請求 有 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-128760

(22) 出願日 平成9年(1997)5月19日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 中田 大作  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72) 発明者 五藤 智久  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72) 発明者 齋藤 悟郎  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

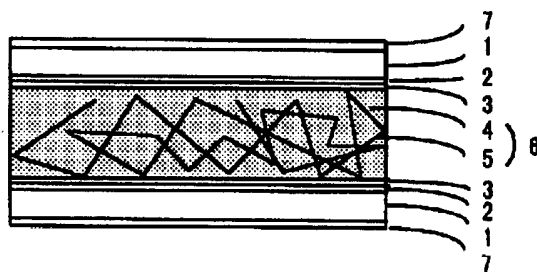
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶光学素子とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電圧印加または無印加状態で長時間持続しても電気光学特性の劣化しないスメティック液晶光学素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方が透明な2枚の電極付き基板間に、液晶層の光学軸が印加電圧に対して連続的に変化するスメクティック液晶材料100重量部と高分子樹脂0.01ないし10重量部とからなる調光層が挟持されていることを特徴とする液晶光学素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明な2枚の電極付き基板間に、液晶層の光学軸が印加電圧に対して連続的に変化するスメクティック液晶材料100重量部と、高分子樹脂0.01ないし10重量部とからなる調光層が挟持されていることを特徴とする液晶光学素子。

【請求項2】 前記スメクティック液晶材料が少なくとも1種の反強誘電性液晶材料からなる液晶材料から構成されていることを特徴とする請求項1記載の液晶光学素子。

【請求項3】 前記スメクティック液晶材料が、反強誘電性液晶材料とスメクティックC相を有する液晶材料から構成されていることを特徴とする請求項1または2記載の液晶光学素子。

【請求項4】 前記高分子樹脂が前記スメクティック液晶材料中に三次元状に存在することを特徴とする請求項1記載の液晶光学素子。

【請求項5】 電極付き基板に能動素子を有することを特徴とする請求項1、2、3または4記載の液晶光学素子。

【請求項6】 少なくとも一方が透明な2枚の電極付き基板間に、液晶層の光学軸が印加電圧に対して連続的に変化するスメクティック液晶材料100重量部と高分子樹脂0.01ないし10重量部とからなる調光層を挟持してなる液晶光学素子の製造方法において、スメクティック液晶材料100重量部と前記高分子樹脂の常温常圧で液体または液晶相を示す前駆体0.01ないし10重量部とを混合し、前記基板間に挟持した後その高分子樹脂前駆体を重合することを特徴とする製造方法。

【請求項7】 前記高分子樹脂前駆体の重合が光重合であることを特徴とする請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 前記高分子樹脂前駆体の光重合時における前記スメクティック液晶材料の相が、光学軸が印加電圧に対して連続的に変化する相と等方相との間に存在するいずれかの相であることを特徴とする請求項6または7記載の製造方法。

【請求項9】 前記高分子樹脂前駆体の光重合時に、前記スメクティック液晶材料の相がスメクティックA相であることを特徴とする請求項6、7または8記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、文字、図形等を表示する表示装置、入射光の透過量が変化する調光装置、光シャッター等に利用される液晶光学素子に関する。詳しくはスメクティック液晶材料と高分子樹脂とからなる調光層を有する液晶光学素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 広視野角、高速応答が期待できる液晶ディスプレイとして、N. A. Clark, S. T. La

gerwallにより強誘電性液晶材料の光スイッチング現象を用いた光学素子が提案されている(App. Phys. Lett., Vol. 36, p. 899 (1980))。表面安定化強誘電性液晶(SSFLC)光学素子は、光学応答が高速(1ミリ秒以下)かつ視野角が広いという特徴を有している。ただし、SSFLCは双安定性であり、SSFLC光学素子の電気光学応答は明状態と暗状態の2つの状態のスイッチングに限定される。したがって、電圧を制御することにより中間調の表示を行うことが困難であるという課題がある。また、液晶層がシェブロン構造を形成しやすく、このためコントラストが低くなること、機械的衝撃で層構造が乱れやすく、一度乱れた配向の回復が困難であるという問題も有している。

【0003】 別の光学素子として、Chandaniらにより反強誘電性相を有する液晶材料(反強誘電性液晶材料)が報告され(Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989), L1265)、さらに反強誘電性液晶材料を利用した表示素子が提案されている(Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) 1757)。反強誘電性液晶材料は反強誘電相と強誘電相との相転移に基づく三安定性を有し、これらをバイアス電圧印加下においてスイッチングさせることにより、電圧制御で中間調表示が可能な光学素子を作製することができる。しかしながら、中間調表示にバイアス電圧が必要であることや、高精細かつ走査線の多い光学素子では、駆動波形が複雑となる等の問題を有している。

【0004】 一方、乾ら、及び、田中らにより液晶層の光学軸が印加電圧に対して連続的に変化するスメクティック液晶材料(以下、無しきスメクティック液晶材料と呼ぶ)が報告されている(第21回液晶討論会講演予稿集2C04, p. 222 (1995)、及びp. 250 (1995))。この材料を用いた無しきスメクティック液晶光学素子は、印加電圧による相転移に明確なしきい値を有さず、また、ヒステリシス特性が小さいという特徴を有する。この無しきスメクティック液晶光学素子をMIM、薄層トランジスタ(TFT)などの能動マトリクス電極と組み合わせることにより、中間調表示が可能で、かつ高速応答のディスプレイを得ることができる。

【0005】 特開平6-289372公報には、反強誘電性を発現するスメクティック液晶材料と高分子樹脂とで構成される調光層を有する液晶光学素子が記載されている。この素子は、PDLCあるいはNCAP素子に代表される光散乱モードに属するものであり、この素子中に分散される高分子樹脂は、液晶材料との屈折率差を発現させる役割を担うものである。この場合調光層中の液晶材料と樹脂との割合は4:6かた8:2すなわち液晶材料100重量部に対し25重量部ないし150重量部の樹脂を使用する。

【0006】また、第21回液晶討論会講演予稿集2A 18, p. 180 (1995)では、強誘電性液晶材料中に高分子樹脂を形成分散させた液晶光学素子が記載されている。しかし、この素子に用いられている液晶材料は双安定性を有する強誘電性液晶材料であり、電気光学応答は明状態と暗状態との2つの状態のスイッチングに限定されるものである。また、液晶層に分散された高分子樹脂は、液晶層の構造を疑似ブックシェルフ構造を得る役目を担うものである。したがって、本発明の液晶光学素子とは液晶材料、液晶材料の電気光学応答及び高分子樹脂の役割が異なるものである。

【0007】別の報告として、16th International Liquid Crystal Conference E2, 005 (1996)では、強誘電性液晶材料中に高分子樹脂を分散した液晶光学素子が記載されている。しかし、この素子は、液晶材料が双安定性を有する強誘電性液晶材料であること、及び液晶層に分散された高分子樹脂は液晶層の基板面回転現象を防止する役割を担うことにより、本発明の光学素子とは異なるものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】無しきいスメクティック液晶光学素子では、電圧印加した状態を長時間持続した場合、光透過率が最小となる印加電圧の値が0V（電圧無印加状態）からずれる、また、昇圧側と降圧側の電圧に対する光透過率の曲線が一致しない、さらに、電圧無印加の状態を長時間持続した場合、液晶の配向が乱れるという課題があった。これら3つの課題は、ディスプレイでは、チラツキおよびコントラスト低下という現象で現れ、表示画像の品位を著しく低下させる。本発明の目的は、これらの課題を解決する液晶光学素子を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の課題を解決するために鋭意研究した結果、無しきいスメクティック液晶材料に高分子樹脂を分散すると、電圧印加、または、無印加状態を長時間持続しても表示画像品位の低下しない液晶光学素子が得られることを見出した。すなわち、本発明の次のようである。

- 1 少なくとも一方が透明な2枚の電極付き基板間に、液晶層の光学軸が印加電圧に対して連続的に変化するスメクティック液晶材料100重量部と、高分子樹脂0.01ないし10重量部とからなる調光層が挟持されていることを特徴とする液晶光学素子。
- 2 前記スメクティック液晶材料が少なくとも1種の反強誘電性液晶材料からなる液晶材料から構成されていることを特徴とする上記1に記載の液晶光学素子。
- 3 前記スメクティック液晶材料が、反強誘電性液晶材料とスメクティックC相を有する液晶材料から構成されていることを特徴とする上記1または2に記載の液晶光

学素子。

- 4 前記高分子樹脂が前記スメクティック液晶材料中に三次元状に存在することを特徴とする上記1、2または3に記載の液晶光学素子。

- 5 電極付き基板に能動素子を有することを特徴とする上記1、2、3または4に記載の液晶光学素子。

- 6 少なくとも一方が透明な2枚の電極付き基板間に、液晶層の光学軸が印加電圧に対して連続的に変化するスメクティック液晶材料100重量部と高分子樹脂0.01ないし10重量部とからなる調光層を挟持してなる液晶光学素子の製造方法において、スメクティック液晶材料100重量部と前記高分子樹脂の常温常圧で液体または液晶相を示す前駆体0.01ないし10重量部とを混合し、前記基板間に挟持した後その高分子樹脂前駆体を重合することを特徴とする製造方法。

- 7 前記高分子樹脂前駆体の重合が光重合であることを特徴とする上記6に記載の製造方法。

- 8 前記高分子樹脂前駆体の光重合時における前記スメクティック液晶材料の相が、光学軸が印加電圧に対して連続的に変化する相と等方相との間に存在するいずれかの相であることを特徴とする上記6、または7に記載の製造方法。

- 9 前記高分子樹脂前駆体の光重合時に、前記スメクティック液晶材料の相がスメクティックA相であることを特徴とする上記6、7または8に記載の製造方法。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のスメクティック液晶材料は液晶層の光学軸が印加電圧に対して連続的に変化するスメクティック液晶材料であればいずれの材料でも構わないが、特に、室温近傍で液晶層の光学軸が印加電圧に対して連続的に変化するものが望ましい。さらに詳しくは、本発明のスメクティック液晶材料は、反強誘電性液晶材料と、スメクティックC相を有する液晶材料との混合により形成されるものが望ましい。前記の混合により得られる液晶材料では、自発分極を低く抑えることが可能であるため、駆動の際に大きな電荷を必要とせず、TFT等の能動素子に負担をかけることなく駆動させることが可能となる。

【0011】本発明の反強誘電性液晶材料としては、反強誘電相を相系列の何れかに有している液晶材料であればよい。また、反強誘電性液晶材料は、単成分でも構わないし、2種以上の化合物の混合材料であっても構わない。

【0012】本発明の反強誘電性液晶材料と混合するスメクティックC相を有する液晶材料としては、スメクティックC相を相系列中に有している液晶材料であれば構わない。また、スメクティックC相を有する液晶材料は、単成分でも構わないし、2種以上の化合物の混合材料であっても構わない。しかし、スメクティックC相を有する液晶材料の相系列は、低温側よりクリスタル相一

スメクティックC相-ネマティック相-アイソトロピック相であることが望ましい。単成分では前記の相系列とは異なる相系列を示す化合物であっても、2種以上の化合物の混合材料とした際に前記の相系列を示すものであれば構わない。

【0013】さらに、本発明は反強誘電性液晶材料の代わりにフェリ誘電相を有する液晶材料を用いても実現することができる。すなわち、前記スメクティック液晶材料が前記項目3の発明において、フェリ誘電相を有する液晶材料とスメクティックC相を有する液晶材料から構成されてもよい。

【0014】本発明において液晶層の光学軸とは、個々の液晶分子の光学軸ではなく液晶層全体の示す屈折率が最大の方向であり、液晶では光学軸方向とはほぼ垂直な二つの方向に光学軸方向の屈折率より小さな屈折率を有する。この結果、液晶層全体は複屈折性を有し、この光学軸の方向が電界の印加によって変化することにより、電気光学的な効果を得る。

【0015】本発明の液晶光学素子の調光層に用いられる高分子樹脂は、以下に示す高分子樹脂前駆体の一種のみを単独で重合させて得たものでもよいし、二種類以上の化合物の共重合体であっても構わない。他の高分子樹脂前駆体としては、アクリロイル基、ビニル基等の通常の重合性基を有する高分子前駆体であればいずれも使用できる。本発明で使用される高分子樹脂前駆体としては、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、モルホリンアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、イソアミルアクリレート、テトラフルオロフルフリルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチルアクリレート等の単官能アクリレート化合物、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、2-シアノエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル

メタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、モルホリンメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチルメタクリレート等の単官能メタクリレート化合物、ジチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、グリセロールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ウレタンアクリレートオリゴマー、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、4, 4'-ビフェノールビスアクリレート、1, 4-ジヒドロキシベンゼンビスアクリレート、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルビスアクリレート、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタンビスアクリレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンビスアクリレート、メソ-ヘキセストールビスアクリレート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス[4-ヒドロキシフェニル]-1, 4-ジイソプロピルベンゼンビスアクリレート、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニレン-1, 4'-ジオールジアクリレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスアクリレート、2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロ-4, 4'-ビフェノールビスアクリレート、4, 4'-ジアクリロイルオキシスチルベン、4, 4'-ジアクリロイルオキシジエチルスチルベン、4, 4'-ジアクリロイルオキシジプロピルスチルベン、4, 4'-ジアクリロイルオキシジブチルスチルベン、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ベンゼン-1, 3, 5-トリオールジアクリレート、1, 1-トリリス[4-ヒドロキシフェニル]エタントリアクリレート等の多官能アクリレート化合物、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメ

タクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジトリメチロールプロパントラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ウレタンメタクリレートオリゴマー、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、4,4'-ビフェノールビスメタクリレート、1,4-ジヒドロキシベンゼンビスメタクリレート、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルビスメタクリレート、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンビスメタクリレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンビスメタクリレート、メソ-ヘキセトリールビスメタクリレート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス[4-ヒドロキシフェニル]-1,4-ジイソプロピルベンゼンビスメタクリレート、2,3,5,6-テトラフルオロフェニレン-1,4'-ジオールジメタクリレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスメタクリレート、2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタフルオロ-4,4'-ビフェノールビスメタクリレート、4,4'-ジメタクリロイルオキシスチルベン、4,4'-ジメタクリロイルオキシジエチルスチルベン、4,4'-ジメタクリロイルオキシジプロピルスチルベン、4,4'-ジメタクリロイルオキシジブチルスチルベン、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ1,5-ペンタンジオールジメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ1,6-ヘキサジオールジメタクリレート等の多官能メタクリレート化合物、スチレン、アミノスチレン、酢酸ビニル等があるがこれに限定されるものではない。

【0016】高分子樹脂は、液晶材料100重量部に対し0.01重量部以上10.0重量部以下含有されることが必要である。好ましくは0.1重量部以上、5重量部以下であり、より好ましくは1重量部以上、3重量部以下である。少なすぎると電気光学特性の経時変化を抑える効果が減少し、多すぎると液晶材料の電場応答を妨げることによる応答速度低下や、液晶材料の配向を著しく乱すことによるコントラスト低下が確認される。また、ヒステリシスの増大すなわち印加電圧に対する光透過率の曲線が昇圧側と降圧側とで大きくずれたり、メモリー性等が発現する。

【0017】高分子樹脂前駆体は、常温常圧で液体または液晶相を示し、かつ、室温で液晶材料と相分離しないものが望ましいが、スメクティック液晶材料が等方相になる温度で液晶材料に均一に混合しており、かつ、重合

温度で液晶材料と相分離しないものであっても構わない。

【0018】高分子樹脂前駆体の重合方法としては、光重合法、加熱重合法等が挙げられるが、光重合法が好ましい。高分子樹脂前駆体の光重合法に用いられる光源としては電子線や紫外線を用いることができる。紫外線による光重合を行う際には反応促進のために光重合開始剤を添加することが望ましい。

【0019】光重合開始剤としては、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1等のアセトフェノン系、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4-フェニルベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系、チオキサゾン、2-メチルチオキサゾン等のチオキサゾン系、ジアゾニウム塩系、スルホニウム塩系、ヨードニウム塩系、セレンニウム塩系等の公知のものが使用できる。

【0020】光重合開始剤は固体でも液体でも構わないが素子の均一性の点から液晶中に溶解または相溶するものが望ましい。開始剤濃度は高分子前駆体の30重量%以下が好ましい。また必要に応じてメチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸等の光重合開始剤を添加しても構わない。

【0021】高分子樹脂前駆体の光重合は、液晶層の光学軸が印加電圧に対して連続的に変化する相より高温側、かつ、等方相より低温側で行うことが望ましい。また、スメクティック液晶材料の相系列にスメクティックA相を有する液晶材料では、スメクティックA相で光重合を行うことが望ましい。等方相や液晶層の光学軸が印加電圧に対して連続的に変化する相で高分子樹脂前駆体を光重合した場合は、液晶材料の配向状態が乱れやすくなり、液晶光学素子のコントラストが低下したり、昇圧側と降圧側の電圧に対する光透過率の曲線が一致しなくなるので好ましくない。

【0022】本発明の液晶光学素子は、間隔の定まった基板間に、無しきスメクティック液晶材料および高分子樹脂前駆体の混合物を挟持した後、光を照射して製造する。この際、混合物の注入は、減圧下でも常圧下でも構わない。また必要であれば、加温を行っても構わない。

【0023】本発明に用いられる基板の材質は、ガラス、プラスチック、金属等が使用できる。またカラーフィルターを有する基板を用いたり、顔料や色素等を基板

中に分散させることによって、カラー化することができる。

【0024】基板は電極が調光層側になるように設置する。電極としてはITO等の材質のものが利用できるが、使用する基板自体が導電性を有している場合は、基板を電極としても利用することもできる。電極は調光層と密着した状態で設置する。

【0025】これらの電極付き基板は液晶が配向するように処理されていることが望ましい。この際、2枚の基板ともホモジニアス配向であることが望ましいが、用途に応じて、他の配向状態であっても構わない。この配向処理には、TN液晶、STN液晶等に用いられるポリイミド等の通常の配向膜が利用できるが特に低いプレティルト角を有するものが望ましい。

【0026】ポリイミド等の配向膜は、ポリイミド等が溶剤に溶けこんでいる可溶性タイプでもよいし、焼成することによってポリイミド化する焼成タイプであっても構わない。またラビング等の配向処理を行うことが望ましい。

【0027】基板の間隔設定には、通常の液晶デバイスに用いられるガラスまたは高分子樹脂等から成るロッド状、球状等のスペーサーを使用することができ、その間隔は1 $\mu$ m $\sim$ 4 $\mu$ m程度が望ましい。

【0028】本液晶化合物の駆動方法としては、電極に能動素子を組み込んだアクティブマトリックス駆動が望ましいが、用途に応じて単純マトリックス駆動させてもよい。能動素子としては、薄層トランジスタ(TFT)素子、メタル-インシュレーター-メタル(MIM)素子などがあげられるが、これに限定されない。

【0029】本発明の液晶光学素子は、調光層を電極を有する2枚の透明な基板間に挟持した構造である光透過型のみならず一方の基板が不透明な光反射型にも適用できる。例えば調光層を電極を有する透明な基板と電極を有する光反射板間に挟持した素子構造、電極を有する透明な基板と電極を有する光吸収板間に挟持した素子構造等がある。

【0030】光反射板は光を反射する材料で構成されていれは無機材料でも有機材料でも構わない。また反射強度または反射波長は目的とする素子特性により任意に変更できる。その構造は光反射材料が光反射板全体を形成しているものであってもよいし、光反射材料がガラス等の別の材質が基板上にコーティングされていてもよい。光反射材料をコーティングした場合、光反射材料が調光

層側にある必要はない。また光反射材料をコーティングする基板は光反射材料が調光層側に位置していない場合は必ずしも透明である必要はない。

【0031】光吸収板は光を吸収する材料で構成されていれは無機材料でも有機材料でも構わない。吸収強度または吸収波長は目的とする素子特性により任意に変更できる。その構造は光吸収材料が光吸収板全体を形成しているものであってもよいし、光吸収材料がガラス等の別の材質が基板上にコーティングされていてもよい。光吸収材料をコーティングした場合、光吸収材料が調光層側にある必要はない。また光吸収材料をコーティングする基板は光吸収材料が調光層側に位置していない場合は必ずしも透明である必要はない。光反射材料または光吸収材料が導電性を有している場合はこれらを電極としても利用することもできる。

【0032】本発明の液晶光学素子の用途としては、窓や間仕切り等の建築材料や文字や図形を表示する表示装置がある。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0034】実施例中に記載されている駆動電圧、コントラスト、応答速度は以下のように定義する。

【0035】駆動電圧：印加電圧-光透過率の曲線において最も低い光透過率を0%（最小透過率）、電圧印加により飽和した光透過率を100%（最大透過率）とした時、素子の光透過率が90%となる電圧とする。

【0036】コントラスト：電圧印加により飽和した光透過率（最大透過率）を最小透過率で割った値とする。

【0037】応答速度：電圧無印加状態から光透過率が飽和する電圧を印加した際、光透過率が0%から90%に変化するまでに要する時間と、光透過率が90%から0%に変化するまでに要する時間の和とする。

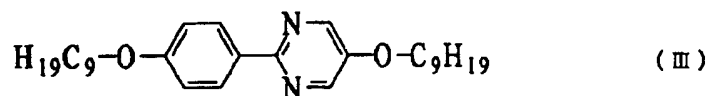
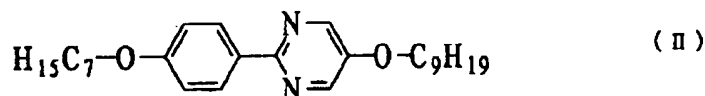
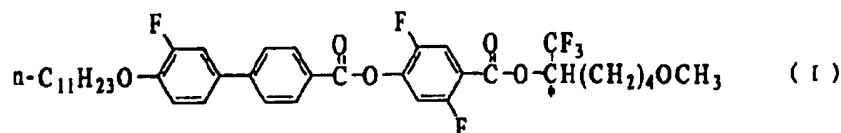
【0038】実施例1

以下に示す反強誘電性液晶材料(1)30重量部に、化合物(II)と(III)の混合物((II):(III)=34:66(重量割合))からなるスメクティックC相を有する液晶材料(IV)70重量部を添加し、スメクティック液晶材料(A)を得た。

【0039】

【化1】

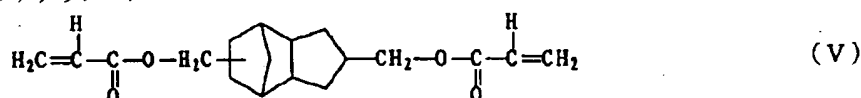




スメクティック液晶材料(A) 99重量部、高分子樹脂  
前駆体として下記式(V)で表されるジメチロールトリ  
シクロデカンジアクリレート

【0040】

【化2】



と重合開始剤として2, 2-ジエトキシシアセトフェノン  
との混合物1重量部(重合開始剤は高分子樹脂前駆体  
に対して5重量%)の混合物を90℃まで加熱し、充分攪  
拌した後、あらかじめ90℃に加熱しておいた二枚のホ  
モジニアス配向処理済みの電極層付きガラス基板からな  
るギャップ2μmの液晶セルに注入した。この液晶セル  
を毎分1℃の速度で65℃まで徐冷し、その温度を保ち  
つつ0.05mW/cm<sup>2</sup>の紫外線(波長365nm)  
を360分照射し、高分子樹脂前駆体を重合させた。そ  
の後、液晶セルをノーマリーブラックモードになるよう  
に配置した二枚の直交した偏光板で挟み込み、液晶光学

素子を得た。

【0041】作製した液晶光学素子は、直ちに(初  
期)、±6V、0.1Hzの三角波を8時間印加した後  
(8時間印加)および無印加で10日間静置した後(1  
0日間静置)にその電気光学特性を測定し表1に示し  
た。電気光学特性は、光源としてヘリウム-ネオンレー  
ザー、検出器としてフォトダイオードを用いて0.1Hz  
の三角波を印加して25℃で測定した。

【0042】

【表1】

表1

特性項目	初期	8時間印加	10日間静置
駆動電圧(V)	2.8	2.8	2.8
コントラスト	58	59	57
応答速度(ms)	2.9	2.9	2.9
最小光透過率を示す電圧(V)	0.0	0.0	0.0

なお、実施例1および次に述べる比較例1の液晶光学素  
子の調製初期、8時間印加、10日間静置における印加  
電圧と光透過率の関係を表すグラフをそれぞれ図4、5  
および6に示した。

【0043】比較例1

高分子樹脂前駆体と重合開始剤との添加をしなかった以  
外は実施例1と同様にして液晶光学素子を作製し、実施  
例1と同様の特性を測定し、結果を表2に示した。

【0044】

【表2】

表2

特性項目	初期	8時間印加	10日間静置
駆動電圧 (V)	2.1	2.9	2.9
コントラスト	52	22	27
応答速度 (ms)	2.4	2.3	2.3
最小光透過率を示す電圧 (V)	0.0	-0.4, 1.0	-0.9, 0.9

## 実施例2

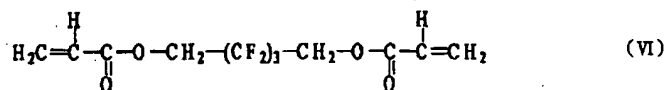
高分子樹脂前駆体として下記式 (VI) で表わされる

2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 5-ペ  
ンタジオールジアクリレートを用いた以外は、実施例1

と同等な条件で液晶光学素子を作製し評価し、結果を表  
3に示してある。

【0045】

【化3】



【0046】

【表3】

表3

特性項目	初期	8時間印加
駆動電圧 (V)	2.7	2.7
コントラスト	49	51
応答速度 (ms)	3.1	3.0
最小光透過率を示す電圧 (V)	0.0	0.0

## 実施例3

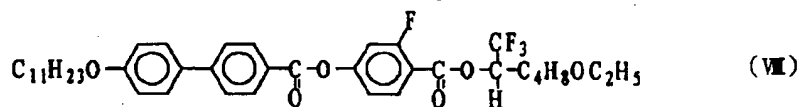
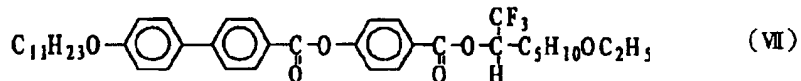
実施例1で用いた反強誘電性液晶材料 (I) に、以下に  
示す液晶材料 (VII) 及び (VIII) を (I) :

(VII) : (VIII) = 40 : 40 : 20 (重量割

合) となるよう添加し、スメクティック液晶材料 (B)  
を得た。

【0047】

【化4】



スメクティック液晶材料 (A) の代わりにスメクティッ  
ク液晶材料 (B) を用いた以外は実施例1と同様な条件  
で液晶光学素子を作製し、評価し、結果を表4に示し

た。

【0048】

【表4】

表4

特性項目	初期	10日間静置
駆動電圧 (V)	3.3	3.3
コントラスト	42	41
応答速度 (ms)	3.1	3.1
最小光透過率を示す電圧 (V)	0.0	0.0

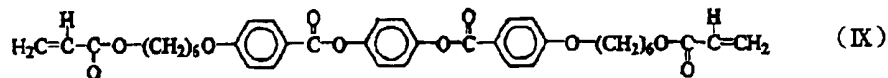
## 実施例4

実施例3で用いた反強誘電性液晶材料 (VII) 20重

量部に、実施例1で用いたスメクティックC相を有する  
液晶材料 (IV) 80重量部を添加し、スメクティック

液晶材料(C)を得た。

【0049】スメクティック液晶材料(C)98重量部、高分子樹脂前駆体として下記式(IX)



で表される1,4-フェニレンビス{4-[6-(アクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ]ベンゾエート}と重合開始剤としてベンゾインメチルエーテルとの混合物2重量部(重合開始剤は高分子樹脂前駆体にたいして5重量部)の混合物を100℃まで加熱し、充分攪拌した後、あらかじめ100℃に加熱しておいた二枚のホモジニアス配向処理済みの電極層付きガラス基板からなるギャップ2μmの液晶セルに注入した。この液晶セルを毎分0.5℃の速度で60℃まで除冷し、その温度を保ち

【0050】

【化5】

つつ0.05mW/cm<sup>2</sup>の紫外線(波長365nm)を240分照射し、高分子樹脂前駆体を重合させた。その後、液晶セルをノーマリーブラックモードになるように配置した二枚の直交した偏光板で挟み込み、液晶光学素子を得た。

【0051】作製した液晶光学素子は、実施例1と同様の特性を測定し、結果を表5に示した。

【0052】

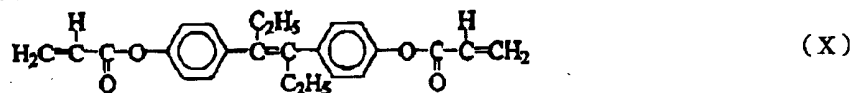
【表5】

表5

特性項目	初期	8日間印加
駆動電圧(V)	3.7	3.7
コントラスト	38	38
応答速度(ms)	2.9	2.8
最小透過率を示す電圧(V)	0.0	0.0

実施例5

実施例4で用いたスメクティック液晶材料(C)97重量部と、高分子樹脂前駆体として下記式(X)で表され



と重合開始剤としてベンゾインメチルエーテルとの混合物3重量部(重合開始剤は高分子樹脂前駆体にたいして5重量部)の混合物を用いた以外は実施例4と同様な条件で液晶光学素子を作製し評価し、結果を表6に示し

る4,4-ジエチルアクリロイルオキシジエチルスチルベン

【0053】

【化6】

た。

【0054】

【表6】

表6

特性項目	初期	10日間静置
駆動電圧(V)	3.4	3.3
コントラスト	41	42
応答速度(ms)	3.1	3.1
最小透過率を示す電圧(V)	0.0	0.0

【0055】

【発明の効果】本発明の液晶光学素子は、電圧印加状態を長時間持続するか、電圧無印加状態で長時間静置しても電気光学特性の劣化はほとんどなく、したがって例えば表示装置に組み込んだ場合表示画像の品位を長く良好に保つことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶光学素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】従来の液晶光学素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図3】本発明の製法における、高分子樹脂前駆体の重

合前の液晶光学素子の構造の一例を示す模式的断面図である。

【図4】本発明および従来の液晶光学素子の調製初期における印加電圧と光透過率との関係の一例を示すグラフである。

【図5】本発明および従来の液晶光学素子の8時間電圧印加後の印加電圧と光透過率の関係の一例を示すグラフである。

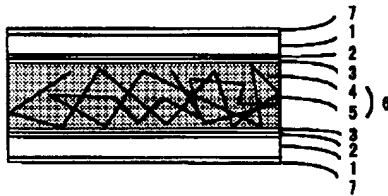
【図6】本発明および従来の液晶光学素子の10日間静置後の印加電圧と光透過率の関係の一例を示すグラフで

ある。

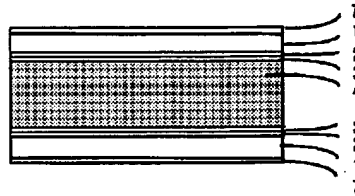
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 電極
- 3 配向膜
- 4 スメクティック液晶材料
- 5 高分子樹脂
- 6 調光層
- 7 偏光板
- 8 高分子樹脂前駆体

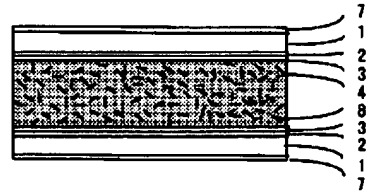
【図1】



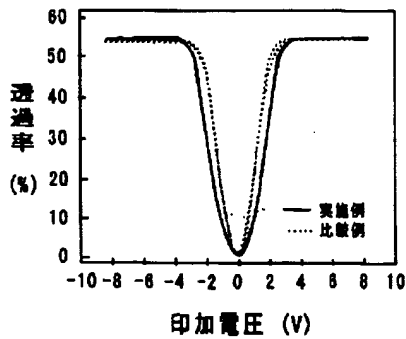
【図2】



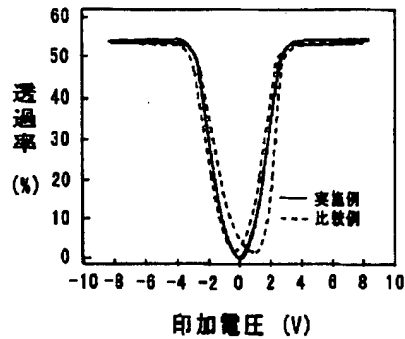
【図3】



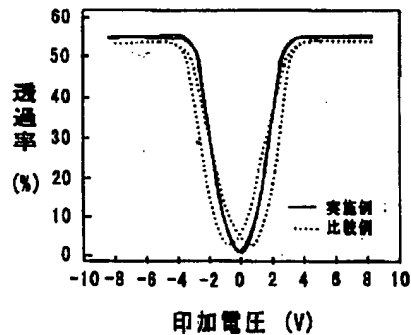
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 正春

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 大西 康晴

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内